

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07155574 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 06 . 95**

(51) Int. Cl.

B01D 71/82
F24F 6/04
// B01D 53/26

(21) Application number: **05303054**

(71) Applicant: **NITTO DENKO CORP**

(22) Date of filing: **02 . 12 . 93**

(72) Inventor: **OTANI HAJIME**

(54) MEMBRANE FOR HUMIDIFICATION AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a low-cost membrane for humidification not causing a water leak even after use over a long period of time and excellent in steam permeability by forming a polymer film by graft-polymerizing a monomer having a cation exchange group on a polymer base.

made of a steam permeable polymer film is produced, the polymer film is formed by graft-polymerizing a monomer having a cation exchange group such as a carboxylate group, e.g. methacrylic acid on a polymer base such as polymethyl methacrylate. The objective low-cost membrane for humidification not causing a water leak even after use over a long period of time and excellent in steam permeability is obtd.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

CONSTITUTION: When a membrane for humidification

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-155574

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/82	5 0 0	9153-4D		
F 2 4 F 6/04				
// B 0 1 D 53/26		Z		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-303054

(22)出願日 平成5年(1993)12月2日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 大谷 肇

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 西藤 征彦

(54)【発明の名称】 加湿用膜およびその製法

(57)【要約】

【目的】 長期間使用しても水漏れが発生せず、水蒸気透過性に優れた低コストの加湿用膜を提供する。

【構成】 水蒸気透過性の高分子膜からなる加湿用膜であって、上記高分子膜が、分子中にカチオン交換基を有する単量体と高分子基材とのグラフト重合体から形成されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水蒸気透過性の高分子膜からなる加湿用膜であって、上記高分子膜が、分子中にカチオン交換基を有することを特徴とする加湿用膜。

【請求項 2】 高分子膜が、カチオン交換基を有する単量体と高分子基材とのグラフト重合体から形成された高分子膜である請求項 1 記載の加湿用膜。

【請求項 3】 高分子膜が、分子中にカチオン交換基を有する高分子膜と疎水性多孔質高分子膜とが貼着された高分子膜である請求項 1 または 2 記載の加湿用膜。

【請求項 4】 水蒸気透過性の高分子膜からなる加湿用膜の製法であって、高分子基材に、カチオン交換基を有する単量体をグラフト重合して上記高分子膜を形成することを特徴とする加湿用膜の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自然蒸発式加湿器に使用される加湿用膜およびその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 水蒸気透過性の高分子膜からなる加湿用膜を用いて空気を加湿する方式は、機構が単純で加湿効率も高いため、自然蒸発式加湿器において多く採用されている。上記加湿用膜としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の素材からなる疎水性多孔質高分子膜が一般に使用されている。

【0003】 この加湿用膜を用いた加湿の原理を図 1 に基づいて説明すると、加湿用膜 1 を隔て、1 次側に加湿用の水 2 が貯留され、2 次側に空気 3 が一定方向に移動しており、加湿用の水 2 から発生する水蒸気 2 a が加湿用膜 1 を透過して空気側へ移行する。これにより、乾燥空気 3 a が一定方向に移動するに従い加湿されて湿潤空気 3 b となる。つぎに、この原理を用いた加湿器の具体的な構成としては、例えば、図 2 に示すように、送風管 4 内に、加湿用膜からなるスパイラル状チューブ 5 が配置され、この中に、加湿用の水が貯留されているものがあげられる。このようにすることにより、空気 3 と水 2 との接触面積を著しく大きくすることが可能となり、その結果、大量の水蒸気 2 a が乾燥空気 3 a に供給されて湿潤空気 3 b を効率的に発生させることが可能となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このように、加湿用膜を使用した加湿器は、構造上および加湿効率上等の利点を有するが、一方で長期間使用すると加湿用膜を用いて隔てられている水が空気側へ漏出するという問題を有する。これは、上記の疎水性多孔質高分子膜に起因する問題である。すなわち、この膜は、多数の小孔を有し、この小孔から水蒸気を拡散させるものである。そして、疎水性であるため水は小孔を透過せず、通常、水漏れは発生しない。しかしながら、一般に加湿用の水としては、水道水や井戸水が使用されている。この水道水等を用い

て加湿器を長期間使用すると、水道水等に含まれるイオン等の不純成分が濃縮され、これが疎水性多孔質高分子膜に付着して膜の疎水性が喪失してしまう。その結果、疎水性多孔質高分子膜から加湿用の水が漏出するようになる。

【0005】 この問題を解決する手段として、疎水性多孔質高分子膜に代えて、ポリビニルアルコール、ポリエーテルウレタン、酢酸セルロース等の素材からなる親水性高分子膜を使用する方法があげられる。この親水性高分子膜は、水の透過を防止し、かつ水蒸気を透過させるという機構が、疎水性多孔質高分子膜と異なるため、上記のような長期間使用による水の漏出が発生しない膜である。しかし、この親水性高分子膜は、水蒸気透過性が小さく加湿能力が低いという欠点を有する。したがって、この加湿用膜を使用する場合は、蒸発面積を大きくする必要があるため、加湿器が大型化してしまうという別個の問題が発生する。

【0006】 一方、親水性高分子膜の他に、加湿用膜としての機能を有する膜として、フッ素系のイオン交換膜がある。この膜は、水蒸気透過性に優れ、かつ長期間使用による水漏れ等の問題が発生しない膜である。しかしながら、このイオン交換膜は、上記 2 種類の加湿用膜と比較してコストが高いため、実際には適用できないのが実情である。

【0007】 このように従来の加湿用膜は、長期間使用による水漏れの問題、水蒸気透過性の問題、コストの問題があり、加湿用膜を使用した加湿器の利点を十分に生かせ得るものではなかった。

【0008】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、長期間使用しても水漏れが発生することがなく、水蒸気透過性に優れた低コストの加湿用膜およびその製法の提供をその目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は、水蒸気透過性の高分子膜からなる加湿用膜であって、上記高分子膜が、分子中にカチオン交換基を有する加湿用膜を第 1 の要旨とし、水蒸気透過性の高分子膜からなる加湿用膜の製法であって、高分子基材に、カチオン交換基を有する単量体をグラフト重合して上記高分子膜を形成する加湿用膜の製法を第 2 の要旨とする。

【0010】

【作用】 すなわち、この発明者は、上記課題を解決するために、フッ素系以外のイオン交換膜の適用を中心に一連の研究を重ねた。その結果、分子中にカチオン交換基を有する水蒸気透過性の高分子膜を用いて加湿用膜とすると、フッ素系のイオン交換膜と同様に優れた水蒸気透過性を有し、かつ水道水等を長期間使用しても水漏れが発生しないことを突き止めた。そして、このカチオン交換基を分子中に有する高分子膜は、フッ素系のイオン交

換膜と比較して低コストであり、実用化が可能であることを見出し本発明に到達した。さらに、本発明の加湿用膜の作製に、通常のグラフト重合を適用すれば、加湿用膜の一層の低コスト化を図ることが可能である。

【0011】つぎに、本発明を詳しく説明する。

【0012】本発明の加湿用膜は、例えば、分子中にカチオン交換基を有する単量体を高分子基材にグラフト重合することにより作製することができる。

【0013】上記高分子基材としては、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース、ポリジメチルシロキサン、ポリアミド等をあげることができる。このなかでも、安価で成型加工性に優れたポリエチレンを使用することが好ましい。なお、これらの高分子基材は、電子線照射、架橋剤の添加等により架橋されたものであってもよい。

【0014】また、上記カチオン交換基の型としては、例えば、スルホン酸とスルホン酸塩基、カルボン酸とカルボン酸塩基、リン酸とリン酸塩基、酸性水酸基と酸性水酸基塩基があげられる。このなかでも、水蒸気透過性、吸水性、放湿性等の観点から、下記の一般式で表されるカルボン酸塩基が好ましい。

【0015】 $-COOM$

【0016】上記式において、Mはアルカリ金属類である。そして、カルボン酸塩基のなかでも、アルカリ金属類が、 Na^+ あるいは K^+ のものが特に好ましい。

【0017】そして、カチオン交換基を高分子基材に導入するのに、カチオン交換基を有する単量体を用いられる。例えば、上記カルボン酸塩基を高分子基材に導入するのに、カルボキシ基を有するビニル単量体を用いられる。そして、このビニル単量体を高分子基材にグラフト重合した後に、アルカリ金属水酸化物の水溶液で中和することにより、カルボキシ基がカルボン酸塩基となる。このビニル単量体としては、メタクリル酸を用いることが好ましい。また、アルカリ金属水酸化物として *

$$\text{グラフト率 (\%)} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100 \quad \dots (1)$$

M_0 : 高分子基材の重量。

M_1 : グラフト重合体の重量。

【0023】このように、カチオン交換基を分子内に有する高分子膜からなる加湿用膜は、グラフト重合により、特殊な設備や装置を用いることなく低コストで作製することができる。これが、本発明の特徴の一つである。

【0024】このようにして得られた加湿用膜の膜厚

*は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化カリウム等があげられる。

【0018】つぎに、上記カチオン交換基を有する単量体および高分子基材を用いてのグラフト重合は、例えば、つぎのようにして行われる。すなわち、まず、熱プレス等で上記高分子基材をフィルム状に成形する。そして、このフィルム状高分子基材に、電子加速器を用いて電子線を0.1~50メガラド、好ましくは2~10メガラドの条件で照射する。この照射によって、高分子基材中にラジカルが発生する。

【0019】一方、上記カチオン交換基を有する単量体を、水、メタノール等の溶媒に溶解して溶液を調製する。この時の濃度は、単量体の種類等によって適宜決定されるものであるが、通常、10~80重量%、好ましくは20~40重量%の範囲である。また、単独重合防止の目的で硫酸第一鉄、塩化第一鉄等を添加することができる。

【0020】そして、上記溶液に、電子線を照射した高分子基材を浸漬する。この浸漬によりカチオン交換基を有する単量体が高分子基材にグラフト重合する。ついで、生成したグラフト重合体を水、好ましくは蒸留水で水洗した後、風乾する。この時の水の温度は15~90℃、好ましくは25~70℃の範囲である。そして、アルカリ金属水酸化物の水溶液を用いて中和する。このようにすることにより、分子内にカチオン交換基を有する加湿用膜を得ることができる。

【0021】上記加湿用膜において、グラフト重合により導入される単量体の割合（グラフト率）は、10~100%の範囲が好ましく、特に好ましくは20~80%の範囲である。すなわち、10%未満であると、水蒸気透過性が低下する傾向がみられ、逆に100%を超えると吸湿した際に膜強度が低下する傾向がみられるからである。このグラフト重合率は、下記の式（1）で算出されるものである。このグラフト率は、反応時間を変化させることにより調節することができる。

【0022】

【数1】

は、通常0.1~500μm、好ましくは0.5~300μmの範囲に設定される。そして、下記の式（2）で算出される含水率（%）は、通常10~250%、好ましくは20~160%の範囲である。

【0025】

【数2】

$$\text{含水率 (\%)} = \frac{\text{加湿用膜が吸収した水の重量}}{\text{加湿用膜の重量}} \times 100 \quad \cdots (2)$$

【0026】そして、本発明の加湿用膜は、その水蒸気透過係数が、少なくとも $5 \sim 200 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ の範囲、通常 $10 \sim 180 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ の範囲のものである。この水蒸気透過係数の範囲は、加湿用膜として使用するのに充分な範囲である。なお、この水蒸気透過係数は、純水を用い、かつ一定の線速で調湿空気を送風した時の膜の水蒸気透過量を、単位膜面積、単位時間、単位蒸気圧で換算した値である。具体的には、図1に示すように、加湿用膜を隔て、1次側に 20°C の純水を供給し、2次側に調湿空気($20^\circ\text{C} \times 10\% \text{ RH}$)を線速 5 m/s で送風して、1次側の純水の減少量の測定により算出できる。

【0027】なお、分子中にカチオン交換基を有する高分子膜の製法として、グラフト重合法を例にとり説明したが、これに限定するものではなく、以下に示す①～④の製法も本発明の加湿用膜の製法に適用することができる。しかし、グラフト重合法を適用することが、コスト

① 高分子基材にカチオン交換基を有する物質を含浸させる含浸法。

② 可溶性線状高分子電界質と結合剤を溶剤に溶解した後、溶剤を蒸発除去させる溶解法。

③ カチオン交換基を導入するためのビニル単量体、架橋剤、可塑剤等を混合し、これを高分子基材に含浸させてペースト状とし、ついで加熱して重合させる重合法。

④ ビニル重合体とカチオン交換基を有する単量体を重合させる方法。

【0028】また、本発明の加湿用膜を加湿器に使用するには、加湿器の構造等に応じて様々な形状の膜モジュールとして使用される。例えば、前述のようにスパイラル状に形成したスパイラルモジュール、平膜モジュール、中空糸モジュール、管状モジュール、プレート型モジュールがあげられる。

【0029】つぎに、本発明の加湿用膜は、上記カチオン交換基を有する高分子膜に疎水性多孔質高分子膜を貼着して複合膜として使用することも可能である。この疎水性多孔質高分子膜としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素樹脂の素材からなる膜があげられる。

【0030】このときの貼着方法としては、上記疎水性多孔質高分子膜を加熱溶融して融着する方法や、接着剤を使用する方法等があげられる。そして、水蒸気透過性の観点から完全に貼着して一体化するのではなく、例えば、 $5 \sim 10 \text{ mm}$ 間隔で部分的に結合する点結合が好ましい。

【0031】さらに、上記複合膜と、水や水蒸気を自由

に透過させる素材とを複合化して使用してもよい。このような素材としては、例えば、植物繊維、化学繊維、金属繊維等からなる織布あるいは不織布があげられる。この複合化も融着や接着等の方法があげられる。また、貼着も上記と同様に完全に貼着して一体化するのではなく、例えば、 $5 \sim 10 \text{ mm}$ 間隔で部分的に結合する点結合が好ましい。このような複合膜とすることにより、加湿用膜の構造強度が向上するようになり、耐久性が優れ長寿命となる。また、この複合膜も、前記のような様々な形状の膜モジュールに成形して使用することが可能である。

【0032】

【発明の効果】以上のように、本発明の加湿用膜は、分子中にカチオン交換基を有する水蒸気透過性的高分子膜からなる加湿用膜である。したがって、フッ素系のイオン交換膜より低コストの膜であり、かつフッ素系のイオン交換膜と同様に水蒸気透過性が優れた膜である。したがって、これを組み込んだ加湿器は、低コスト化を図ることができるようになると同時に、加湿能力も優れるようになる。また、水道水等を用いて加湿器を長期間運転しても、水漏れが発生することがないため、加湿器の寿命が長くなる。また、本発明の加湿用膜の製造に、工程が簡単で特殊な装置等を必要としないグラフト重合法を適用することができる。したがって、この製法で作製した加湿用膜を使用することにより加湿器の一層の低コスト化を図ることが可能となる。

【0033】つぎに、実施例について説明する。

【0034】

【実施例1, 2】厚み $25 \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムを準備し、これに電子加速器を用いて 10 MeV の電子線を照射した。一方、メタクリル酸 120 重量部（以下「部」と略す）、硫酸第一鉄 0.12 部をメタノール 160 部に溶解した。そして、この溶液を 73°C に加熱し、この加熱溶液中に、電子線を照射したポリエチレンフィルムを 15 分間浸漬してグラフト重合を行った。ついで、このポリエチレンフィルムを 70°C の蒸留水で水洗した後、風乾した。この時のグラフト率は 40% であった。そして、このフィルムを 2 分割して、実施例1は、水酸化カリウム溶液（濃度： 30 重量%）、実施例2は水酸化ナトリウム溶液（濃度： 30 重量%）に、それぞれ 24 時間以上浸漬して、加湿用膜を作製した。

【0035】

【実施例3】実施例1と同様にして、加湿用膜を作製した。この膜に、厚み $15 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（平均孔径： $5 \mu\text{m}$ ）を 2 mm 間隔で融着して複合膜を作製した。

【0036】

【実施例4】実施例3と同様にして複合膜を作製した。これに、厚み200 μ mのナイロンメッシュ（間隔1mm）を2mm間隔で融着して複合膜を作製した。

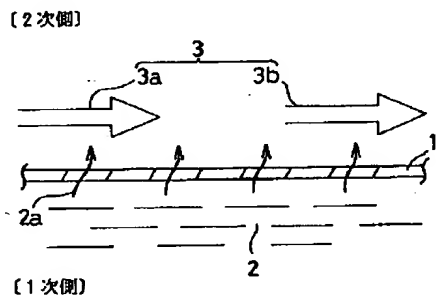
【0037】このようにして得られた実施例品1～4の加湿用膜について、その水蒸気透過係数を測定した。すなわち、図1に示すように上記加湿用膜を隔て、1次側には加湿用の水（20℃の蒸留水）を供給し、2次側には、調湿空気（20℃×10%RH）を送風した。そして、調湿空気の線速が5m/sおよび15m/sの時の水蒸気透過係数を前述の方法により測定した。この結果を、下記の表1に示す。

【0038】

【表1】

		水蒸気透過係数 (g/m ² ・hr・mmHg)	
		線速5m/s	線速15m/s
実施例	1	100	180
	2	100	180
	3	40	100
	4	40	80

【図1】



*【0039】上記表1から、実施例品1～4の加湿用膜は、水蒸気透過係数が高いことがわかる。このことより、本発明の加湿用膜は、優れた水蒸気透過性能を備えていることが明らかである。

【0040】

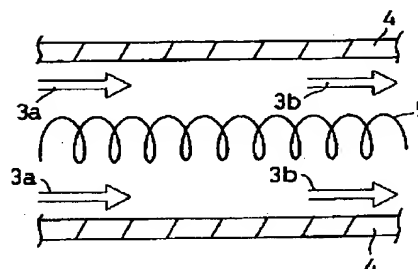
【実施例5】実施例1の加湿用膜を用い、また加湿用の水として水道水を用いて、上記方法と同様にして、線速5m/sの調湿空気に水蒸気を1000時間の長時間供給した。その結果、加湿用膜の2次側に不純物の付着は確認できず、水漏れ等の事故も発生しなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】加湿用膜を使用した加湿器の加湿原理を示す説明図である。

【図2】加湿用膜を使用した加湿器の一例を示す説明図である。

【図2】

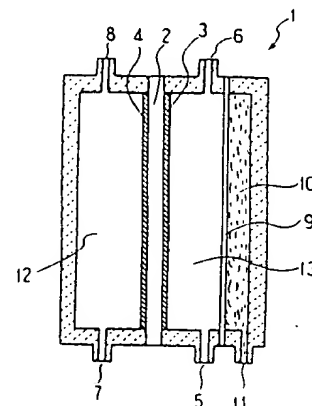


(54) HUMIDIFYING METHOD FOR SOLID MACROMOLECULAR ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(11) 3-269958 (A) (43) 2.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-67356 (22) 19.3.1990
 (71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) KENRO MITSUTA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. H01M8/04, H01M8/10

PURPOSE: To humidify anode gas effectively with no degradation of the SPEC performance and the life time of a fuel cell, by supplying water to the anode gas through a porous film made of ethylene tetrafluoride resin.

CONSTITUTION: In an electrolyte type fuel cell 1, a solid macromolecular electrolyte film 2, an anode 3, a cathode 4 and a porous film 9 made of ethylene tetrafluoride resin, or the like are provided respectively. Water is supplied to an intake 11 in liquid state, and stored in a porous body 10. On the other hand, on the surface of the porous film 9 contacted to the anode gas, because of large interfacial area of gas and liquid, a large amount of water is evaporated to be supplied to the anode gas, and lacking water is supplied to the porous film 9 from the porous body 10 by moving in liquid state. The porous film 9 is able to store liquid water even at a high temperature, for instance, of near 100°C, and to prevent the leakage of liquid water to the anode gas side by the volatility, and because of large surface area of the porous film 9 contacted to the gas, a large amount of evaporated water can be supplied to the anode gas.

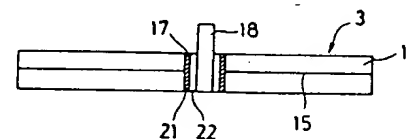


(54) CONNECTING TERMINAL STRUCTURE FOR CONDUCTIVE TRANSPARENT BODY

(11) 3-269959 (A) (43) 2.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-70586 (22) 19.3.1990
 (71) SEKISUI CHEM CO LTD (72) MASAMI OKUDA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. H01R4/02, H01B7/08

PURPOSE: To connect an external lead wire with a conductor of a transparent body simply and reliably without plating, by coating conductive paste on the inner wall of a hole provided in the transparent body, inserting a conductive pin in the hole and soldering the pin to the conductive paste.

CONSTITUTION: Holes 17 are provided on respective positions of a base plate 11 corresponding to respective lead wires 15 connected to respective pins 18 in source side, and conductive pins 18 in display side connected to the end plane of at least one lead wire 15 exposed on the inner wall of respective holes 17 are planted in respective holes 17. Lead wires 15 in a transparent body 3 are electrically connected to conductive paste 21, and pins 18 are connected to the conductive paste with solder 22 respectively. Thus the lead wires 15 and the pins 18 are in good continuity to each other respectively through conductive paste 21 and solder 22. The pins 18 are fixed in the holes 17 so as not to be easily pulled out, and outer lead wires can be connected to respective pins 18 with soldering, screw structures, and socket structures or the like. Thereby lead wires in the transparent body and outer lead wires can be connected to each other respectively easily and reliably.



(54) CONNECTING TERMINAL STRUCTURE FOR CONDUCTIVE TRANSPARENT BODY

(11) 3-269960 (A) (43) 2.12.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-70587 (22) 19.3.1990
 (71) SEKISUI CHEM CO LTD (72) MASAMI OKUDA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. H01R4/32, H01B7/08

PURPOSE: To connect a lead wire in a transparent body to an outer lead wire simply and reliably without using solder, by providing a hole exposing the end plane of the lead wire on a base plate, providing a conductive layer on the inner wall of the hole, and pressure connecting a conductive connector to the conductive layer.

CONSTITUTION: Lead wires 15 are provided in a base plate 11 consisting of transparent electrical insulating materials so as not to be short-circuited to each other. In a connecting terminal structure on a conductive transparent body 3, a hole 17 exposing the end plane of a lead wire 15 is provided on the base plate 11. A conductive layer is provided on the inner wall of the hole 17, to which a conductive connector 18 is pressure connected. Thereby a lead wire in the transparent body 3 can be connected to an outer lead wire 22 simply and reliably without using solder.

